

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-080150

(43)Date of publication of application : 22.03.1994

(51)Int.Cl.

B65D 35/12  
B65D 35/10  
// B29D 23/00

(21)Application number : 04-252290

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 26.08.1992

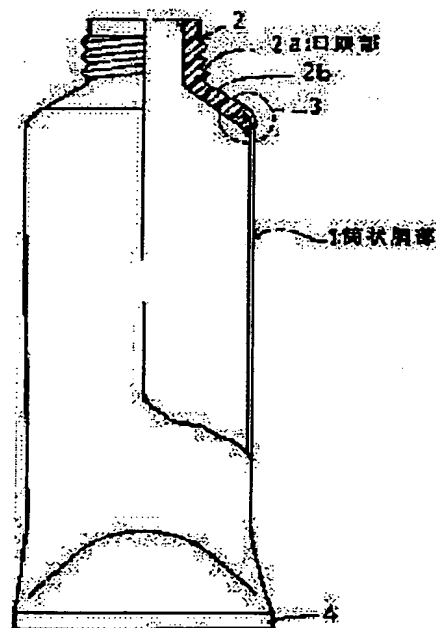
(72)Inventor : KAWAMURA SHUKICHI  
ITAMURA SUMIO  
YOSHIMI KAZUYORI

(54) TUBULAR CONTAINER, AND ITS TOP MOUTH PART

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve barrier effect for a top mouth part of a tubular container for food, and to improve effect of heat-bonding in joining the top mouth part to a cylindrical trunk part.

CONSTITUTION: A top mouth part 2 that is joined by heat-bonding to a polyolefinic cylindrical trunk part 1 is formed of a composite made up of polyolefinic resin (A), saponified ethylene-vinylacetate copolymer (B) in melting point of 135° C or above and saponified ethylene-vinylacetate copolymer (C) in melting point of 130° C or below.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.08.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2670216

[Date of registration] 04.07.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第 2 6 7 0 2 1 6 号

(45) 発行日 平成 9 年 (1 9 9 7) 1 0 月 2 9 日 (Dec. 29, 1997) (24) 登録日 平成 9 年 (1 9 9 7) 7 月 4 日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B65D 35/12			B65D 35/12	
B29D 23/00			B29D 23/00	
B65D 35/10			B65D 35/10	A

請求項の数 2 (全 1 5 頁)

(21) 出願番号	特願平 4 - 2 5 2 2 9 0	(73) 特許権者	0 0 0 0 0 1 0 8 5 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地
(22) 出願日	平成 4 年 (1 9 9 2) 8 月 2 6 日	(72) 発明者	河村 修吉 大阪府大阪市北区梅田 1 丁目 1 2 番 3 9 号 株式会社クラレ内
(65) 公開番号	特開平 6 - 8 0 1 5 0	(72) 発明者	板村 純生 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会 社クラレ内
(43) 公開日	平成 6 年 (1 9 9 4) 3 月 2 2 日	(72) 発明者	吉見 一頼 大阪府大阪市北区梅田 1 丁目 1 2 番 3 9 号 株式会社クラレ内
		(74) 代理人	弁理士 杉本 修司
		審査官	ニッ谷 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チューブ状容器およびその口頭部

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 口頭部とポリオレフィン系樹脂からなる筒状胴部とを熱接合してなるチューブ状容器において、該口頭部がポリオレフィン系樹脂 (A)、融点が 1 3 5℃以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化合物 (B)、および融点が 1 3 0℃以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化合物 (C) の組成物よりなることを特徴とするチューブ状容器。

【請求項 2】 筒状胴部と接合されてチューブ状容器を形成する口頭部であって、ポリオレフィン系樹脂 (A)、融点が 1 3 5℃以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化合物 (B)、および融点が 1 3 0℃以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化合物 (C) の組成物よりなるチューブ状容器の口頭部。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は、食品、化粧品、医薬品等の内容物が充填されるチューブ状容器に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 従来、内容物を保護するためのアルミニウム箔などのバリアー材を含むラミネートフィルムをシールして成形した筒状体、あるいは、バリアー材を含む熱可塑性樹脂を筒状ダイより共押出して成形した筒状体に、ポリオレフィン系樹脂よりなる口頭部を熱接合してチューブ状容器を作る方法、すなわち、2 ピースチューブ状容器の製造方法は、実開昭 4 9 - 1 1 5 3 4 6 号明細書などにより公知である。また、バリアー材を含む熱可塑性樹脂を共押出してバリソンを成形後、剖金型内でブロー成形してチューブ状容器を作る方法、すなわち、1 ピースチューブ状容器の製造方法も特公昭 5 7 - 5 7

3

4

3 3 8 号公報等により公知である。

【 0 0 0 3 】 しかしながら、前記 2 ビースチューブ状容器は、口頭部がバリアー性のないポリオレフィン系樹脂で形成されているため、酸素などのガスや内容物のフレイバー等のバリアー性に劣るという問題点がある。

【 0 0 0 4 】 そこで、かかる口頭部に、バリアー性のある熱可塑性樹脂を用い、バリアー性を改善する方法が考えられるが、胴部には、通常防湿性あるいはシール性の点からポリオレフィン系樹脂が使用されるため、前記バリアー性のある熱可塑性樹脂との熱接合が不能であるか、または、熱接合しても接合強度が不充分であり、したがって、耐圧強度も劣り、到底実用に耐えるものは得られていない。

【 0 0 0 5 】 前記口頭部のバリアー性を改善するために、口頭部内面にアルミニウム箔などのバリアー材を貼付する方法も紹介されているが、工程が複雑となり、コストアップを免れず、また、内容物によってアルミニウム箔が劣化するという問題点がある。

【 0 0 0 6 】 また、前記 1 ビースチューブ状容器はパリスンのブロー成形に基づく欠点、すなわち割り金型のウェルドラインを生じ、口頭部のねじ精度に劣り、また、口部径に比し胴部径の大きなものは製造困難であり、さらに、口頭部の剛性に劣り、キャップの開閉時口頭部が変形し、また、キャップと口頭部の密閉性に劣り、内容物が漏れるなどの問題点がある。

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】 本発明者らは、前記課題を解決するため、口頭部を構成するポリオレフィン系樹脂（以下 A とする）に、バリアー性のあるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下 B とする）を配合し、口頭部のバリアー化を試みたが、配合割合を種々変更してみても、バリアー性が不充分であり、口頭部、特にねじ部分の強度に劣り、さらに胴部を構成するポリオレフィン系樹脂との熱接合性にも劣り十分な接合力が得られず商品価値のあるものは得られなかった。

【 0 0 0 8 】 そこで、前記 (A) と (B) の組成物に、カルボン酸ないしカルボン酸無水物で変性したポリオレフィンを配合してみたが、かかる三種配合組成物は、熔融成形時の粘度上昇が著しく、しばしば熔融粘度上昇による成形不良、ショートショットを生じ、また、ダイリップでの熱劣化物の発生が著しく、成形物の外観も不良であって、到底実用に耐えるものではなかった。

【 0 0 0 9 】 すなわち、本発明は、前記 2 ビースチューブ状容器において、次のような課題 1) ~ 6) を解決することを目的としている。

- 1) 口頭部のバリアー性の改善
- 2) 口頭部と筒状胴部の熱接合性の改善および該熱接合部の耐圧性の改善
- 3) 口頭部の強度の改善
- 4) 口頭部の剛性の改善

5) 口頭部の熔融成形性の改善

6) 口頭部の外観の改善

【 0 0 1 0 】

【 課題を解決するための手段および作用 】 前記目的を達成するために、本発明は、口頭部とポリオレフィン系樹脂からなる筒状胴部とを熱接合してなるチューブ状容器において、該口頭部を、ポリオレフィン系樹脂 (A)、融点が 135℃ 以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (B)、および融点が 130℃ 以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (C) の組成物より形成している。

【 0 0 1 1 】 ここで、(B) と (C) の両方を含有させ、かつ、(B) の融点を 135℃ 以上、好ましくは、135℃ ~ 195℃、更に好ましくは、140℃ ~ 170℃ とし、(C) の融点を 130℃ 以下、好ましくは、85℃ ~ 125℃ とすることが、口頭部のバリアー性、胴部との熱接合性、強度および剛性の改善の点で重要である。

【 0 0 1 2 】 (B) の融点が 135℃ を下回る場合、あるいは、(C) の融点が 130℃ を上回る場合には、前記口頭部のバリアー性、胴部との熱接合性、強度および剛性に劣る。また、(B) の融点が 195℃ を上回る場合、あるいは、(C) の融点が 85℃ を下回る場合には、熔融成形性および胴部との熱接合性に劣る。

【 0 0 1 3 】 (B) のケン化度は、95% 以上、好ましくは、97% 以上、更に好ましくは、99% 以上が良く、また、(C) のケン化度は 20% 以上、好ましくは、50% 以上、更に好ましくは 65% ~ 99% が良い。また、(B) のケン化度は、(C) のケン化度より高くすることが好ましく、特に 1% 以上、さらには 2% 以上高くすることが好ましい。(B) および (C) のケン化度が、前記範囲を外れた場合、あるいは、(B) のケン化度が (C) のケン化度より低い場合には、口頭部のバリアー性、強度、剛性に劣り、また、口頭部の熔融成形時、熔融粘度の低下、フィッシュ・アイの発生、着色などの不都合を生じる場合がある。

【 0 0 1 4 】 前記ケン化物 (B) および (C) のメルトフローレート (MFR) はいずれも 0.5 ~ 50 g / 10 分の範囲、特に、(B) の MFR は 3.0 ~ 40 g / 10 分、(C) の MFR は 2.0 ~ 20 g / 10 分の範囲とすることが、口頭部のバリアー性、熔融成形性、外観の点で好ましい。なお、前記ケン化物 (B) および (C) は、本発明の目的、作用、効果を損なわない範囲で、他のモノマーが共重合されたものであってもよい。

【 0 0 1 5 】 本発明で用いられるポリオレフィン系樹脂 (A) としては、オレフィンの単重合体、および共重合体を挙げることができ、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-

酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンと（メタ）アクリル酸またはそのエステルとの共重合体、アイオノマーなどのポリエチレン系樹脂、あるいは、ポリプロピレン系樹脂、ポリブデン系樹脂、ポリペンテン系樹脂などを例示することができ、これらのポリオレフィン系樹脂を二種以上配合して使用することも良い。

〔0016〕本発明にかかる口頸部を構成するポリオレフィン系樹脂としては、口頸部と胴部の熱接合性、口頸部の強度、剛性、溶融成形性および防湿性の点でポリエチレン系樹脂が好ましく、ポリエチレン系樹脂の中でも、特に密度（JISK 7112）が  $0.930 \text{ g/cm}^3$  を超える中ないし高密度ポリエチレンが最も好ましい。

〔0017〕口頸部を構成するポリオレフィン系樹脂としては、メルトフローレート（MFR）が  $0.5 \sim 30 \text{ g/10分}$  のもの、特に  $2.0 \sim 20 \text{ g/10分}$  のもの、とりわけ  $3.0 \sim 15 \text{ g/10分}$  のものが、バリアー性、溶融成形性、胴部との熱接合性、外観の点で好ましい。

〔0018〕本発明にかかる口頸部を構成する組成物のメルトフローレート（MFR）は、 $0.5 \sim 30 \text{ g/10分}$ 、特に  $2 \sim 20 \text{ g/10分}$  となるように、各成分を配合することが、溶融成形性、胴部との熱接合性、外観の点で好ましい。なお、本発明でいうメルトフローレート（MFR）は、温度  $210^\circ\text{C}$ 、荷重  $2160 \text{ g}$  の条件で JISK 6760 に準じて測定したものである。

〔0019〕前記口頸部を構成する組成物には、一般に、合成樹脂に配合される各種添加剤、例えば、着色剤、充填剤、遮光剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤などを、その目的に応じて、一種または二種以上を組み合わせて配合することも良い。また、口頸部を構成する組成物には（A）、（B）、（C）以外の合成樹脂を本発明の目的・作用効果を損なわない範囲で配合することもできる。

〔0020〕本発明においては、口頸部を構成する組成物が、ポリオレフィン系樹脂（A）をマトリックス相とし、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（B）を分散相とした構造が、口頸部の溶融成形性、強度、剛性、外観、胴部との熱接合性において優れている。

〔0021〕かかる理由については必ずしも明らかではないが、溶融成形性については、熱安定性がポリオレフィン系樹脂（A）に比べて相対的に劣るエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（B）の分散粒子が、相対的に熱安定性に優れたポリオレフィン系樹脂（A）に包み込まれる状態となり、溶融成形時、酸素による熱劣化が防止されることも一因と考えられる。また、強度、剛性については、前記ケン化物（B）は、高弾性、高剛性の樹脂であることから、かかるケン化物（B）をポリオレフィン系樹脂（A）のマトリックス相中に分散させること

により、ケン化物（B）が高弾性、高剛性のフィラーとして作用することも一因と考えられる。

〔0022〕したがって、チューブ状容器に成形した場合、強度に優れているので、成形時あるいは成形後のキャップ開閉時など外力が加わった場合、口頸部が破壊されることがなく、さらに、剛性に優れているので、キャップの開閉時など外力が加わった場合、変形することもない。

〔0023〕また、胴部との熱接合性については、ポリオレフィン系樹脂（A）をマトリックス相とし、ケン化物（B）を分散相とすることにより、胴部を構成するポリオレフィン系樹脂との熱接合性が優れるのであり、ケン化物（B）をマトリックス相とし、ポリオレフィン系樹脂（A）を分散相としたのでは、かかる熱接合性は大幅に劣る。しかも、融点が  $130^\circ\text{C}$  以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（C）を配合することにより、前記ケン化物（B）の分散性が大幅に改善され、かつ、バリアー性、胴部を形成するポリオレフィン系樹脂との熱接合性、口頸部の強度、剛性が大幅に改善されるものであり、かかる作用効果は真に驚くべきことである。

〔0024〕前記ポリオレフィン系樹脂（A）をマトリックス相とし、ケン化物（B）を分散相とするには、ポリオレフィン系樹脂（A）のポリマー性状、ケン化物（B）および（C）の融点、ケン化度、メルトフローレート（MFR）、さらに（A）、（B）、（C）の配合割合が関与するが、少なくともベースとなるポリオレフィン系樹脂（A）を溶融成形性、胴部との熱接合性、防湿性、強度、剛性などの観点から特定し、かつ、ケン化物（B）と（C）の融点、ケン化度、メルトフローレート（MFR）を前記の範囲から特定したうえで、

（A）、（B）、（C）の配合割合を変更することにより、容易に達成することができる。

〔0025〕本発明においては、口頸部を構成する組成物の酸素透過係数（ $20^\circ\text{C}$ 、 $85\% \text{ RH}$ ）を  $5 \times 10^{-11} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  以下、特に、 $1 \times 10^{-11} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  以下とすることが、内容物の空気による酸化劣化防止、内容物のフレーバー散逸防止など、いわゆるバリアー性の点で好ましい。

〔0026〕かかるバリアー性は、口頸部を構成するポリオレフィン系樹脂（A）、ケン化物（B）および（C）の種類、分散状態、配合割合などによって変化するが、前記の通り、各樹脂（A）、（B）、（C）を特定したうえで、配合割合を適宜変更することで、目的とするバリアー性を達成することができる。

〔0027〕特に分散状態がバリアー性に影響を及ぼすが、前記の通り、各樹脂（A）、（B）、（C）の種類、融点、MFR、ケン化度を特定し、配合割合を適宜選択することにより、ポリオレフィン系樹脂（A）をマトリックス相とし、ケン化物（B）を分散相とし、か

つ、良好な分散状態を達成することができ、したがって、良好なバリアー性を奏することができる。

【0028】かかる分散状態は、成形物の押出ないし射出方向、および押出ないし射出方向と直角方向の切断面を顕微鏡などで直接観察することにより、あるいは、ヨード显色反応等を利用してケン化物(B)を着色した後、観察することができるが、本発明でいう最も好ましい分散状態とは、ポリオレフィン系樹脂(A)のマトリックス相中に、ケン化物(B)が押出ないし射出方向に、実質的に二次元的に層状に配向し、かつ、微分散している状態をいう。かかるケン化物(B)が二次元的に層状に配向せず、線維状に実質的に一次元的に配向している場合には、バリアー性、および強度において前記二次元的に層状に配向している場合より劣る。

【0029】前記良好な分散状態を得るためには、ポリオレフィン系樹脂(A)とケン化物(B)のメルトフローレート(MFR)が重要な要素となり、ケン化物(B)のMFRをポリオレフィン系樹脂(A)のMFRより大きくすることが重要であり、好ましくは、ケン化物(B)のMFRをポリオレフィン系樹脂(A)のMFRより5g/10分以上、更に好ましくは、10g/10分以上大きくすることが推奨される。

【0030】本発明にかかる口頭部を構成する組成物が、下記(1)式および(2)式を満足するように各成分を配合することにより、好ましくは、下記(3)式および(4)式を満足するように各成分を配合することにより、ポリオレフィン系樹脂(A)をマトリックス相とし、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)を分散相とし、かつ、良好な分散状態を実現することができ、したがって、本発明の作用効果を一層良好に奏することができる。

$$0.1 \leq W(B)/W(T) \leq 0.7 \quad \dots (1)$$

$$0.1 \leq W(C)/W(B) \leq 5.0 \quad \dots (2)$$

好ましくは、

$$0.2 \leq W(B)/W(T) \leq 0.6 \quad \dots (3)$$

$$0.2 \leq W(C)/W(B) \leq 3.0 \quad \dots (4)$$

但し、

W(T) : 組成物の全重量

W(B) : 組成物中の(B)の重量

W(C) : 組成物中の(C)の重量

【0031】前記W(B)/W(T)が0.1を下回る場合には、口頭部のバリアー性、強度、剛性に劣り、0.7を超える場合には、ケン化物(B)を分散相とすることができず、ケン化物(B)がマトリックス相となる傾向を示すので、口頭部と胴部の熱接合性に大幅に劣り、かつ、口頭部の溶融成形性にも劣るので、到底商品価値のあるものは得られない。

【0032】また、前記W(C)/W(B)が0.1を下回る場合には、口頭部のバリアー性、強度、口頭部と胴部の熱接合性に劣り、また、5.0を超える場合に

は、口頭部の剛性、溶融成形性に劣る。

【0033】本発明にかかるチューブ状容器において、胴部は少なくともその最内層にポリオレフィン系樹脂を用いることが、口頭部との熱接合性、チューブ状容器底部の熱溶着性、絞り出し性、防湿性などの点で重要である。

【0034】胴部を構成するポリオレフィン系樹脂としては、前記口頭部を構成するポリオレフィン系樹脂

(A)の中から選択して用いられるが、好ましいポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン系樹脂が挙げられ、中でも低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンを1種または2種以上配合して用いる。

【0035】かかるポリオレフィン系樹脂としては、密度が0.945g/cm<sup>3</sup>以下、好ましくは、0.940g/cm<sup>3</sup>以下、更に好ましくは、0.930g/cm<sup>3</sup>以下のものが、口頭部との熱接合性、チューブ状容器底部の熱溶着性、絞り出し性、エアバック防止性の点で優れている。

【0036】本発明にかかるチューブ状容器において、好ましい胴部の層構成は、前記ポリエチレン系樹脂を内層とし、バリアー材のアルミニウム箔、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(エチレン-ビニルアルコール共重合体)フィルム、ポリ塩化ビニリデン系フィルム、あるいは、ポリ塩化ビニリデン系ポリマーをコーティングした延伸ポリプロピレンフィルム(KOPP)、延伸ポリアミドフィルム(KON)、延伸ポリエステルフィルム(KPET)などを中間層とし、ポリオレフィン系樹脂、好ましくは、ポリエチレン系樹脂を外層とした多層構成である。

【0037】また、胴部の剛性を高めるためには、中間層に延伸フィルムを複合することが好ましく、また、エア-バックを防止するためには、紙および/またはアルミニウム箔を複合することが好ましい。

【0038】そして、中間層は必要に応じて2層以上複合して用いることも好ましく、例えば、バリアー性を付与し、かつ、エア-バックを防止するためには、前記バリアー材と紙を複合することも推奨され、また、剛性を高め、かつ、バリアー性を付与するためには、延伸ポリエステルフィルムとアルミニウム箔を複合することも良い。

【0039】さらに、エアバック防止性、防湿性、バリアー性および透明性を付与するためには、エアバック防止性、防湿性、透明性に優れた二軸延伸高密度ポリエチレンフィルムと、バリアー性および透明性に優れたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(エチレン-ビニルアルコール共重合体)フィルムを複合することも好ましい。

【0040】かかる胴部は、フィルムをドライラミネート後、筒状にシールして形成するか、胴部を構成する

材がすべて熱可塑性樹脂の場合には、Tダイを用いて共押出成形して多層フィルムないしシートを成膜後、筒状にシールして形成するか、あるいは、環状ダイを用いて共押出成形して、直接筒状胴部を形成する等の方法により得ることができる。そして、胴部には、商品価値を高める目的で、表面印刷ないし裏印刷することも推奨される。

〔0041〕本発明にかかる組成物を用いて、チューブ状容器を作る方法としては、(1)射出成形法(2)ディスク法(3)圧縮成形法など、それ自体公知の成形法が採用される。つぎに、各チューブ状容器成形法について説明する。

#### 〔0042〕(1)射出成形法

口頭部成形用射出成形金型に予め作成した胴部となる筒状体を挿入した状態で、本発明にかかる組成物を射出成形して、口頭部を成形すると同時に、口頭部と筒状胴部を熱接合してチューブ状容器を作る方法。

#### 〔0043〕(2)ディスク法

本発明にかかる組成物を、Tダイにて押出成形してシートを作り、ついで円盤状に打ち抜いて、ディスク(円盤)を作り、かかるディスクを口頭部成形用金型に投入し、併せて予め作成した胴部となる筒状体を前記金型内に供給し、加熱下の金型で押圧して、口頭部を成形すると同時に、口頭部と筒状胴部を熱接合してチューブ状容器を作る方法。

#### 〔0044〕(3)圧縮成形法

特開昭56-25411号公報(特公昭64-7850号公報)などに開示されている方法であって、可塑化した本発明にかかる組成物を金型に投入し、併せて予め作成した胴部となる筒状体を前記金型内に供給し、金型で押圧して、口頭部を成形すると同時に、口頭部と筒状胴部を熱接合してチューブ状容器を作る方法。

#### 〔0045〕

〔実施例〕つぎに、実施例により、本発明を詳細に説明するが、評価は次の方法に基づいて実施した。

#### 〔0046〕(1)バリアー性

##### (1-1)酸素透過係数

樹脂組成物をTダイにより235℃にて溶融押出して、厚み100μのフィルムを成膜後、20℃、85%RHの条件で3週間調湿し、モダン・コントロール社(米国)製Ox-Tran100型酸素透過率測定装置を用い、温度20℃、85%RHの条件でJISK7126に準じて酸素透過係数を求めた。

##### 〔0047〕(1-2)充填試験

成形したチューブ状容器の底部開口部より味噌を、口頭部からオーバーフローするまで充填し、チューブ底部を

熱接合してシールする。ついで、口頭部からオーバーフローした味噌を取り除いた後、アルミニウム箔(厚さ25μ)を押出口部分のみに貼後、キャップ締めする。かかる味噌が充填されたチューブ状容器を、40℃、50%RHの恒温恒湿槽に放置し、経時的にチューブ状容器を取り出し、チューブ状容器の口部をペンチで破壊し、チューブ状容器の口頭部内面に接触していた味噌の変色の状態を目視にて評価した。

#### 〔0048〕(2)熱接合性

チューブ胴部を15mm幅で縦方向に2ヶ所、それぞれが対向するように、口頭部との熱接合部分まで切り、20℃、65%RHにて1週間状態調整後、前記胴部切断部分の各端部を引張試験機に取り付け、JISK7127に基づき、20℃、65%RHの温湿度、引張速度50mm/分の条件で、熱接合部分の剥離強度を求めた。実用的には少なくとも1kg/15mm幅以上、好ましくは2.5kg/15mm幅以上、さらに耐圧の要求されるものについては3.0kg/15mm幅以上の剥離強度を要す。

#### 〔0049〕(3)強度

20℃、65%RHの室内で、チューブ状容器のキャップ開閉を30回繰り返し、口頭部おじ部分の欠け、割れなどの破壊状況、口頭部のクラック発生状況を目視およびルーペで観察し、評価した。ただし、キャップ締めはトルクメーターを用い、5kg・cmのトルクで実施した。

#### 〔0050〕(4)耐性

チューブ状容器にキャップを手締めした時のチューブ状容器口頭部の変形の度合い、および、チューブ状容器口頭部を手で加圧し変形せしめた時の状況より判定した。

#### 〔0051〕(5)外観

口頭部の外観(表面状態、着色状態、ゲル、フィッシュ・アイ等の発生状況等)を目視にて評価した。

#### 〔0052〕(6)溶融成形性

本発明にかかる組成物を溶融成形する時の状況、すなわち、押出成形の場合には、ダイリップ、射出成形の場合には、射出成形機のノズルの熱劣化物発生状況および押出(射出)状況(例えば、ショートショット、すなわち、吐出量が適正量を下回り、樹脂量不足による成形不良を生じる現象等)を観察し、評価した。

〔0053〕なお、評価は、つぎの表1の基準により判定した。実用的には少なくとも△以上、好ましくは○以上であることを要す。

#### 〔0054〕

〔表1〕

## 溶解成形性

評価結果	記号
極めて良好	◎
良好	○
やや不良	△
不良（使用不能）	×

【 0 0 5 5 】 また、成形したチューブ状容器口頭部切断面の分散状態は、つぎの表 2 の基準により判定した。

【 0 0 5 6 】  
〔表 2〕

	分散状態	判 定
M-1	ポリオレフィン系樹脂（A）のマトリックス相中にケン化物（B）が主として二次元的に層状に分散しており、一部分、繊維状に一次的に配向している部分を含む状態	極めて良好
M-2	ポリオレフィン系樹脂（A）のマトリックス相中にケン化物（B）が二次元的に層状に分散している部分と、繊維状に一次的に配向している部分を両方とも含む状態	良 好
M-3	ポリオレフィン系樹脂（A）のマトリックス相中にケン化物（B）が主として繊維状に一次的に配向しており、一部分、二次元的に層状に分散している部分を含む状態	やや不良
M-4	ケン化物（B）がマトリックス相となり、ポリオレフィン系樹脂（A）が分散相となった状態	不 良

【 0 0 5 7 】 図 1 は、以下の実施例に係るチューブ状容器を示し、筒状胴部 1 の上部に雄ねじ 2 a を有し、下部に胴部 2 b を有する口頭部 2 が熱接合 3 されて、胴部 1 の底部が熱シール 4 されている。筒状胴部 1 は、内層側から、ポリオレフィン系樹脂 5、接着剤 6、バリアー材 7、接着剤 8 及び熱可塑性樹脂 9 がこの順序で積層されている。

【 0 0 5 8 】 本発明の実施例および比較例に用いた樹脂の特性を表 3～5 に示し、また筒状胴部の構成及び製法を表 6 に示す。

#### 【 0 0 5 9 】 実施例 1

高密度ポリエチレン（A-1）40 部（以下「部」は重量部を示す。）、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（B-3）40 部、及びエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（C-1）20 部をドライブレンド後、二軸押出機にて、温度 230℃にて溶解、ペレット化し、口頭部成形用樹脂ペレットを作った。次に射出成形法チューブ状容器成形機に前記口頭部成形用樹脂ペレットを供給し、一方、同成形機の金型に、胴部となる予め作成し

た筒状体（D-1）を供給し、射出成形法によりチューブ状容器を作った。ここで、上記成形機として、35mmφインラインスクリータイプ射出成形機を使用し、シリンダー温度 240℃、ノズル温度 235℃の条件で口頭部を成形した。また、当該チューブ状容器の熱接合部の外径 35mmφ、口頭部絞り出し口の外径 12mmφ、内径 7mmφとし、口頭部胴部の肉厚は 2mm とした。評価結果を表 7 の実施例 1 の欄に示す。

#### 【 0 0 6 0 】 実施例 2～8 及び比較例 1～10

表 7 ないし表 10 の実施例 2～8 及び比較例 1～10 に記載の組成物及び筒状胴部を用い、実施例 1 と同様にしてチューブ状容器を作った。ただし、実施例 8 は筒状体として D-2 を使用した。評価結果を表 7 ないし表 10 に示す。

#### 【 0 0 6 1 】 実施例 9

高密度ポリエチレン（A-1）40 部、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（B-3）40 部、及びエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（C-1）20 部を用い、実施例 1 と同様にして溶解ペレット化し、口頭部成

形用樹脂ペレットを作った。次にかかるペレットを 60 mmφ 押出機にて温度 230℃にて熔融し、温度 210℃の Tダイより押し出してシートを作り、次いで円盤状に打ち抜いてディスク（円盤）を作り、かかるディスクをディスク法チューブ状容器成形機の口頭部成形用鋳金型に投入し、併せて胴部となる予め作成した筒状体（D-2）を供給し、温度 235℃の加熱下、鋳金型で押圧して口頭部を成形すると同時に、口頭部と筒状胴部を熱接合してチューブ状容器を作った。当該チューブ状容器の熱接合部の外径 35 mmφ、口頭部絞り出し口の外径 12 mmφ、内径 7 mmφとし、口頭部胴部の肉厚は 2 mmとした。評価結果を表 8 の実施例 9 の欄に示す。

【0062】実施例 10～12 及び比較例 11～12  
表 8 及び表 10 の実施例 10～12 及び比較例 11～12 に記載の組成物及び筒状胴部を用い、実施例 9 と同様

にしてチューブ状容器を作った。評価結果を表 8 および表 10 に示す。

【0063】比較例 13

3 種 5 層ブロー成形機によりダイヘッド 220℃にてバリソンを押し出し、割金型内でブロー成形後、底部を切断して胴部厚みが、高密度ポリエチレン（A-1）100 μ/無水マレイン酸グラフト変性高密度ポリエチレン（A-4）50 μ/エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（B-1）30 μ/無水マレイン酸グラフト変性高密度ポリエチレン（A-4）50 μ/高密度ポリエチレン（A-1）100 μの 5 層構成の 1 ピースブロー成形チューブ状容器を作った。評価結果を表 10 に示す。

【0064】

【表 3】



ポリオレフィン系樹脂

樹脂No.	樹 脂 名	融 点 ℃	M F R 210℃, 2160g g/10分	密 度 g/cm <sup>3</sup>
A-1	高密度ポリエチレン (昭和電工 HD-5050)	128	7.6	0.950
A-2	中密度ポリエチレン (三井石油化学工業 NEOZEX 4060J)	124	11.9	0.944
A-3	低密度ポリエチレン (東ソー ペトロセン 340)	110	9.8	0.923
A-4	無水マレイン酸グラフト変性高密度ポリエチレン (三菱油化 MODIC H-400F)	128	1.8	0.930
A-5	無水マレイン酸グラフト変性低密度ポリエチレン (三井石油化学工業 ADMER NF-500)	120	2.5	0.920
A-6	アイオノマー (三井・デュポンポリケミカル NIMILAN 1650)	91	3.0	0.950
A-7	エチレン-酢酸ビニル共重合体 (東ソー ウルトラセン 630F)	90	2.8	0.940

17  
エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (B)

18

樹脂No	融 点 ℃	エチレン含有率 モル%	ケ ン 化 度 %	M F R 210°C. 2160g g/10分
B-1	191	27	99.5	3.7
B-2	165	44	99.5	13.0
B-3	160	47	99.5	33.0
B-4	143	59	99.5	19.6

[ 0 0 6 6 ]

(表 5)  
エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (C)

樹脂No	融 点 ℃	エチレン含有率 モル%	ケ ン 化 度 %	M F R 210°C. 2160g g/10分
C-1	109	89	96	11.7
C-2	112	91	94	4.5

[ 0 0 6 7 ]

(表 6)

## 胴 部 の 製 法 及 び 構 成

胴部No	胴 部 の 製 法 及 び 構 成
D-1	<p>低密度ポリエチレンフィルム（密度0.920g/cm<sup>3</sup>）150 μ/アルミニウム箔20 μ/二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ、ルミラー）12 μ/低密度ポリエチレンフィルム（密度0.923g/cm<sup>3</sup>）150 μの4層構成の積層フィルムをドライラミネーション法により作り、次いで前記密度0.920g/cm<sup>3</sup>の低密度ポリエチレンを内側にして筒状体を作り、密度0.920g/cm<sup>3</sup>の低密度ポリエチレンと密度0.923g/cm<sup>3</sup>の低密度ポリエチレンを熱接合して、直径35mmφの筒状体を作った。</p>
D-2	<p>線状低密度ポリエチレン（密度0.920g/cm<sup>3</sup>）140 μ（内側）/無水マレイン酸グラフト変性線状低密度ポリエチレン（A-5）20 μ/エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（B-1）30 μ/無水マレイン酸グラフト変性線状低密度ポリエチレン（A-5）20 μ/低密度ポリエチレン（密度0.920g/cm<sup>3</sup>）140 μ（外側）の5層構成で、直径35mmφの筒状体を環状ダイを用いて共押出法にて作った。</p>

本発明の実施例 ( その 1 )

口頭部樹脂組成及び特性値	評価面										成形法	局部構成 (局部NO)	分散状態	充填試験	熱接合性		口頭部の強度	口頭部の剛性	外観	溶解成形性
	組成			特性値				試験速度 kg/15 分	評価結果											
	(A)	(B)	(C)	W(B) W(T)	W(C) W(B)	組成物の MFR	溶融透過 係数 (注1)													
実施例 1	A-1 40 部	B-3 40 部	C-1 20 部	0.4	0.5	15.0	0.305	D-1	封出 形成法	M-1	6.9	◎	◎	◎	◎	◎	◎			
2	A-1 40 部	B-4 40 部	C-1 20 部	同上	同上	12.5	0.609	同上	同上	同上	6.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎			
3	A-1 40 部	B-2 30部 B-4 10部	C-1 20 部	同上	同上	11.0	0.450	同上	同上	同上	5.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎			
4	A-1 40 部	B-3 40 部	C-2 20 部	同上	同上	13.0	0.411	同上	同上	同上	6.1	◎	◎	◎	◎	◎	◎			
5	A-2 40 部	B-3 40 部	C-1 20 部	同上	同上	17.8	0.561	同上	同上	同上	5.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎			
6	A-1 60 部	B-3 20 部	C-1 20 部	0.2	1.0	11.1	12.2	同上	同上	同上	5.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎			

口頭部樹脂組成及び特性値

注1)

注 1 )  $\frac{\text{cc} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}} \times 10^{12}$

口頭部樹脂組成  
(A) : ポリオレフィン樹脂  
(B) : エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物  
(C) : エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物

本発明の実施例 (その2)

	□ 頂部樹脂組成及び特性値							成形法	評価					結果	
	組成				特性値				分散状態 (M)	充満試験	熱硬化性		□頂部の強度	□頂部の附性	□頂部の成形性
	(A)	(B)	(C)	$\frac{W(B)}{W(T)}$	$\frac{W(C)}{W(B)}$	組成物のMFR	融点及び粘度 (注1)				熱硬化度 kg/15 min	評価結果			
実施例 7	A-1 50部	B-3 40部	C-1 10部	0.4	0.25	14.2	3.07	D-1	射出成形法	M-2	◎	4.3	○	○	◎
8	A-1 40部	B-3 40部	C-1 20部	同上	0.5	15.0	0.305	D-2	同上	M-1	◎	6.2	◎	◎	◎
9	A-1 40部	B-3 40部	C-1 20部	同上	0.5	15.0	0.305	同上	ダイス法	M-1	◎	6.2	◎	◎	◎
10	A-3 50部	B-1 40部	C-2 10部	同上	0.25	6.2	10.62	同上	同上	M-3	○	3.1	○	○	○
11	A-3 50部	B-2 40部	C-2 10部	同上	0.25	10.5	5.32	同上	同上	M-2	◎	4.0	○	○	○
12	A-3 40部	B-3 40部	C-1 20部	同上	0.5	17.0	1.91	同上	同上	M-1	◎	5.9	◎	○	◎

□ 頂部樹脂組成

- (A) : ポリオレフィン樹脂  
(B) : エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物  
(C) : エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物

注1)

$$\frac{\text{cc} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}} \times 10^{12}$$

本発明の比較例(その1)

	□頭部樹脂組成及び特性値										成形法	評価面						結果								
	組成					特性値						分散状態 (H)	充填状態	粘着性		□頭部の強度	□頭部の附性		外観	成形性						
	(A)	(B)	(C)	組成物のMFR		酸価と過酸価(注1)	膜面不良のため測定不可	同値	同値	同値				同値	同値						同値	同値	同値	同値	同値	同値
				W(B) W(T)	W(C) W(B)																					
比較例1	A-1 100部	—	—	—	—	7.6	122	0.101	同上	D-1	射出成形法	×	4.0	◎	○	△	◎	◎	◎							
2	—	B-3 100部	—	—	—	33.0	0.101	同上	同上	同上	同上	—	—	×	—	—	—	△	△							
3	A-1 60部	B-3 40部	—	0.4	—	13.6	膜面不良のため測定不可	同上	同上	同上	同上	×	0.5	×	×	△	×	×	○							
4	A-1 60部	—	C-1 40部	—	—	9.2	198	同上	同上	同上	同上	×	5.5	◎	×	×	△	×	○							
5	A-1 40部 A-4 20部	B-3 40部	—	0.4	—	1.5	15.2	同上	同上	同上	同上	○	2.1	△	○	○	×	×	×							
6	A-2 40部 A-4 20部	B-1 40部	—	0.4	—	1.2	18.1	同上	同上	同上	同上	○	2.2	△	○	○	×	×	×							

□頭部樹脂組成  
(A) : ポリオレフィン樹脂  
(B) : エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物  
(C) : エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物

注1)  $\frac{cc \cdot cm}{cm^2 \cdot sec \cdot cmHg} \times 10^{12}$

実施例 27

28

本発明の比較例 (その2)

□ 口頭部樹脂組成及び特性値										評価面						結果						
組					成			特性値		成形法	成形部構成 (口頭部部)	分散試験				充満試験	熱接合性		口頭部の強度	口頭部の附性	外観	溶解成形性
(A)	(B)	(C)	$\frac{W(B)}{W(C)}$	$\frac{W(B)}{W(T)}$	組成物のMFR	脆裂透過係数(注1)																
比較例 7	A-4 60部	B-3 40部	—	0.4	—	0.5	14.5	D-1	射出成形法	M-3	○	3.0	○	○	×	×	黄色着色 ゲル発生					
8	A-1 40部 A-5 20部	B-3 40部	—	同上	—	0.9	16.2	同上	同上	同上	○	2.5	△	△	×	×	黄色着色 ゲル発生					
9	A-1 40部 A-6 20部	B-3 40部	—	同上	—	11.5	30.5	同上	同上	同上	△	1.8	△	△	×	×	黄色着色 ゲル発生					
10	A-1 40部 A-7 20部	B-3 40部	—	同上	—	11.0	32.5	同上	同上	同上	△	0.6	×	×	×	×	黄色着色 ゲル発生					
11	A-3 100部	—	—	—	—	9.8	305	D-2	ディスク法	—	×	4.1	◎	○	◎	◎	◎					
12	—	B-3 40部	C-1 60部	0.4	1.5	—	13.7	同上	同上	M-3	○	2.5	△	×	×	×	○					
13	—	—	—	—	—	—	—	—	ブロー成形法	—	◎	—	—	×	△	△	○					

注1)

$$\frac{\text{cc} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}} \times 10^{12}$$

口頭部樹脂組成  
(A) : ポリオレフィン樹脂  
(B) : エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物  
(C) : エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物

【0072】次に本発明の好ましい実施態様を述べる。  
実施態様1

【課題を解決する手段】において述べたとおり、筒状胴部と接合されてチューブ状容器を形成する口頭部が、ポリオレフィン系樹脂(A)、融点 $\geq 135^\circ\text{C}$ 以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)、および融点

が $13^\circ\text{C}$ 以上以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(C)の組成物よりなり、この組成物が、ポリオレフィン系樹脂(A)をマトリックス相とし、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(B)を分散相とするものであること。

50 【0073】実施態様2

29

口頭部を構成するエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (B) のケン化度が 95% 以上であり、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (C) のケン化度が 20% 以上であること。

【0074】実施態様 3

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (B) のケン化度が、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (C) のケン化度よりも高いこと。

【0075】実施態様 4

口頭部を構成する組成物が、20℃、85% RH の雰囲気中で  $5 \times 10^{-11}$  cc・cm/cm<sup>2</sup>・sec・cmHg 以下の酸素透過係数を有すること。

【0076】実施態様 5

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (B) のメルトフローレート (MFR) が、ポリオレフィン系樹脂 (A) よりも大きいこと。

【0077】実施態様 6

口頭部を構成する組成物が、下記 (1) 式および (2) 式を満足すること。

$$0.1 \leq W(B)/W(T) \leq 0.7 \quad \dots (1)$$

$$0.1 \leq W(C)/W(B) \leq 5.0 \quad \dots (2)$$

但し、W(T) は組成物の全重量、W(B) は組成物中

30

の (B) の重量、W(C) は組成物中の (C) の重量、をそれぞれ示す。

【0078】実施態様 7

筒状胴部がバリヤー材を含むこと。

【0079】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、チューブ状容器の口頭部を、ポリオレフィン系樹脂 (A)、融点が 135℃ 以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (B)、および融点が 130℃ 以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (C) の組成物で形成することにより、口頭部のバリヤー性、筒状胴部との熱接合性および接合部の耐圧性、強度、耐性、熔融成形性、外觀などを改善することができる。

【図面の簡単な説明】

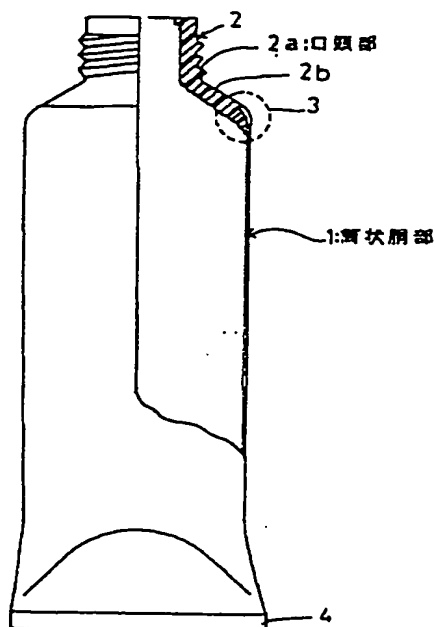
【図 1】本発明の一実施例を示すチューブ状容器の断面図である。

【図 2】図 1 のチューブ状容器の筒状胴部の拡大断面図である。

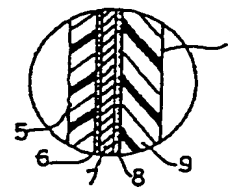
【符号の説明】

- 20 1…筒状胴部、2…口頭部ネジ部、3…口頭部肩部、4…口頭部熱接合部  
5…熱シール部。

【図 1】



【図 2】





フロントページの続き

(56) 参考文献 特 開 昭 5 0 - 1 3 5 1 8 7 ( J P . A  
)  
特 開 昭 5 5 - 1 0 7 6 5 0 ( J P . A  
)